

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000216142  
PUBLICATION DATE : 04-08-00

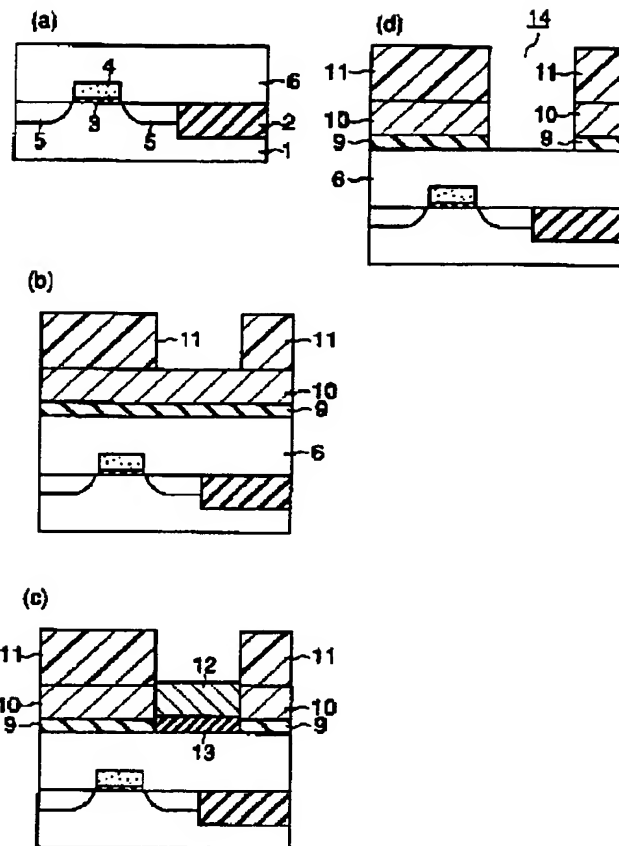
APPLICATION DATE : 22-01-99  
APPLICATION NUMBER : 11014565

APPLICANT : TOSHIBA CORP;

INVENTOR : KANEDA NAOYA;

INT.CL. : H01L 21/3065 H01L 27/108 H01L 21/8242

TITLE : ETCHING METHOD



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To realize an etching method effective for fine machining of a BST ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ) film.

SOLUTION: Only Ti element in a BST film 9 to be a part of contact holes 14 is selectively removed by the reactive ion etching using  $\text{Cl}_2$  gas, then, as the result, the BST film 9 to be a part of the contact holes changes to a Ba-Sr-Cl-O film 13, and this film 13 is removed by the wet etching using dil. hydrochloric acid soln.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-216142

(P2000-216142A)

(43) 公開日 平成12年8月4日 (2000.8.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/3065

27/108

21/8242

識別記号

F I

H 0 1 L 21/302

27/10

テーマコード\* (参考)

F 5 F 0 0 4

6 5 1 5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平11-14565

(22) 出願日

平成11年1月22日 (1999.1.22)

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社

東京都港区赤坂5丁目3番6号

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 清利 正弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株

式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

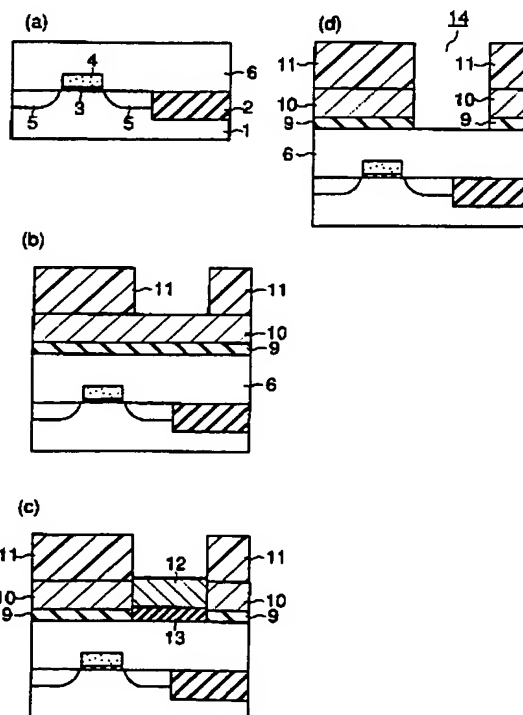
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング方法

(57) 【要約】

【課題】BST膜の微細加工に有効なエッチング方法を実現すること。

【解決手段】まず、 $Cl_2$  ガスを用いたRIEにより、コンタクトホール14となる部分のBST膜9中のTi元素のみを選択的に除去する。その結果、コンタクトホールとなる部分のBST膜9はBa-Sr-Ci-O膜13に変わる。次に希塩酸溶液を用いたウエットエッチングにより、Ba-Sr-Ci-O膜13を除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチング方法であって、

前記複合金属酸化物膜の構成元素のうち、前記アルカリ土類金属以外の少なくとも一つの構成元素をドライエッチングする工程と、

このドライエッチングした複合金属酸化物膜をウェットエッチングする工程とを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項2】前記ドライエッチングは、反応性イオンエッチングまたはケミカルドライエッチングであることを特徴とする請求項1に記載のエッチング方法。

【請求項3】CVD装置の成膜室の原料ガスに晒される表面に形成された、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチング方法であって、

前記複合金属酸化物膜の構成元素のうち、前記アルカリ土類金属以外の少なくとも一つの構成元素をドライエッチングする工程と、

このドライエッチングした複合金属酸化物膜をウェットエッチングする工程とを有することを特徴とするエッチング方法。

【請求項4】CVD装置の成膜室の原料ガスに晒される表面に形成された、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチング方法であって、

前記複合金属酸化物膜を形成する前に、該複合金属酸化物膜のエッチング時における前記成膜室の前記表面のエッチングを防止する、アルカリ土類金属を含む金属化合物からなるエッチング防止膜を、前記成膜室の前記表面に形成することを特徴とするエッチング方法。

【請求項5】前記複合金属酸化物膜を形成する前に、該複合金属酸化物膜中のアルカリ土類金属のエッチングを促進するエッチング促進膜を前記エッチング防止膜上に形成することを特徴とする請求項4に記載のエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチング方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子デバイスの微細化、高集積化に伴い、電子デバイスの機能をシリコン系化合物膜（例えばドーパド多結晶シリコン膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜）と、金属あるいは単一金属化合物膜（例えばアルミニウム膜、タングステン膜、タングステンシリサイド膜、チタンシリサイド膜、窒化チタン膜）とを用いて単に回路構成のみで達成することが困難になりつつある。

【0003】例えば、トランジスタの組み合わせで情報の記憶動作を行うSRAM（Static Random Access read write Memory）、EEPROM（Electrically Erasab

leand Programmable Read Only Memory）、あるいはトランジスタとキャパシタとの組み合わせで情報の記憶動作を行うDRAM（Dynamic Random Access Memory）などの半導体メモリを、従来のMOSTランジスタとMOSキャパシタとで実現することは、これらの素子で構成されるメモリセルの面積が縮小されていくなかで非常に困難なものになっている。

【0004】特に、MOSキャパシタを用いた半導体メモリでは、素子の最小加工寸法が小さくなくても、読出し信号のS/N比を低下させないために、一定のキャパシタ容量を確保し続けていくことが非常に困難なものになっている。

【0005】そこで、電子デバイスの機能を単に回路構成のみで達成するばかりでなく、機能性薄膜を用いて、すなわち材料自体の特性を利用することが有利になりつつある。

【0006】例えば、MOSキャパシタのキャパシタ絶縁膜として、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜／シリコン酸化膜積層膜よりも高い誘電率を発現する $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ （BST）や $SrBi_2 Ta_2 O_9$ （SBT）などの機能性材料からなる絶縁薄膜、またキャパシタ電極としては高い耐酸化性を有し、金属電気伝導を示す $SrRuO_3$ （SRO）、 $La_{1-x} Sr_x CoO_3$ （LSCO）などの機能性材料からなる導電性薄膜の採用が検討されるようになってきている。また、FRAM（Ferroelectric Random Access read write Memory）等の全く新しい動作原理のデバイスも提案されはじめている。

【0007】上述したBSTやSBTは、室温で数百以上の誘電率を発現するために、高集積化を進めていくと、十分なキャパシタ面積の確保が困難になっていくDRAMのキャパシタ絶縁膜の材料として有望である。

【0008】キャパシタ絶縁膜の材料として、BSTやSBTを用いる場合には、キャパシタ電極の材料としては、SROやLSCOなどの金属酸化物を用いることが好ましい。

【0009】その理由は、BSTやSBTは酸化物であり、酸素が抜けるとキャパシタ絶縁膜の絶縁性や信頼性が低下してしまうが、キャパシタ絶縁膜がSRO膜やLSCO膜などの金属酸化物膜と接していれば、抜けた酸素を補うことができるからである。

【0010】しかしながら、上述したBST、SBT、SRO、LSCOなどの複合金属酸化物の利用には以下のような問題があった。

【0011】この種の複合金属酸化物はいずれも構成元素中にアルカリ土類金属（Ba、Sr）を含んでいる。アルカリ土類金属はその高いイオン性のために、揮発性の高い化合物が存在しない。

【0012】そのため、BST膜等の複合金属酸化物膜は、従来LSIで用いられてきた変換誤差が小さいエッ

チングである、反応性イオンエッチング (RIE) や、プラズマによって形成されたダウンフローラジカルを利用するケミカルドライエッチング (CDE) や、無水HF、HCl、ClF<sub>3</sub>等を用いたガスエッチング等のドライエッチングが極めて困難である。その結果、BST膜等の複合金属酸化物膜の微細加工は極めて困難なものとなる。

【0013】したがって、絶縁膜や導電膜の微細加工を繰り返すことによって製造されるDRAM等の半導体大規模集積回路に、BST膜等の複合金属酸化物膜を使用することは極めて困難である。

【0014】図8に、半導体基板上に形成したBST膜をRIEにて加工した場合の断面形状を示す。図中、71は半導体基板、72は素子分離絶縁膜、73はゲート絶縁膜、74はゲート電極、75はソース/ドレイン拡散層、76は層間絶縁膜、77はBST膜、78はレジストパターンをそれぞれ示している。

【0015】BST膜77の構成元素であるBa、Srは、蒸気圧の高いハロゲン化合物をもたない (BaBr<sub>2</sub>、SrI<sub>2</sub>等は800℃程度の高温では0.1 Torr程度の蒸気圧を有するが室温では全く気化しない) ので、RIEを行う場合でも実態はミリングになる。

【0016】図8(a)は、レジストパターン78をマスクにしてBST膜77を垂直にRIEにて加工した場合 (実質的にはミリング加工した場合) の断面形状を示している。レジストパターン78の側壁には、エッチングされたBaおよびSr、さらにはエッチングガス、レジストパターン78中の炭素、ハロゲンの化合物等が付着して形成されたフェンス79が存在している。

【0017】図8(b)に示すように、レジストパターン78を除去しても、フェンス79は残存する。このフェンス79はウェットエッチング等で取り除くことが困難であり、発塵等の原因になって半導体装置の信頼性を低下させてしまう。

【0018】なお、図8(c)に示すように、フェンス79の付着を抑止できるように、テーパエッチングを行うことは可能であるが、寸法変換差が増大するために微細化には適していない。

【0019】また、BST膜をRIEにて加工する場合、基板からミリングで除去されたBaやSrの化合物は、エッチング装置のガスノズルや反応容器等に付着して発塵の原因になる。さらに、長時間のエッチングを余儀なくされるので、半導体素子にプラズマダメージが生じるという問題もあった。

【0020】また、ミリングは材料を問わずエッチングレートが殆ど変化しないので、厚い複合金属酸化物膜をエッチングするには、厚膜のレジストパターンを用いなければならず、レジストパターンの作成が困難であるという問題があった。さらに、エッチングをストップするストッパーがないので、複合金属酸化物膜の下地もエッ

チングされてしまうという問題もあった。

【0021】以上、BST膜の場合について述べたが、SRO膜やSBT膜等の他の複合金属酸化物膜をRIEにて加工する場合にも同様の問題は避けられなかった。

【0022】ただし、これらの複合金属酸化物膜は一般に適切な溶解液を選択することでウェットエッチングが可能であるため、従来はエッチング手段としてウェットエッチングが用いられてきた。例えば、BST膜は弗酸水、アンモニア水あるいは過酸化水混合液等に可溶である。

【0023】しかし、ウェットエッチングは等方エッチングであるため、微細加工に適さない、完全なエッチングが困難であり残渣が残しやすい、複合金属酸化物膜は一般的に密着性が低いために図9(a)に示すように層間絶縁膜76からSBT膜80がリフトオフされてしまう、あるいは図9(b)に示すようにSBT膜80がエッチングされる間に、特に層間絶縁膜76が弗酸系のエッチング液に対してエッチングレートの速いSiO<sub>2</sub>膜の場合、層間絶縁膜76が大きくエッチングされてしまうという問題があった。

【0024】また、BST膜等の複合金属酸化物膜を用いて集積度の高い半導体集積回路のキャパシタ素子を形成する場合、その成膜方法としては化学的気相成長法 (CVD法) が適している。何故なら、CVD法は、組成の精密制御性、プロセスの再現性、および段差被覆性が優れているので、電子デバイスの信頼性を大幅に向上できるからである。

【0025】しかしながら、この種の複合金属酸化物膜をCVD法を用いて形成するとき、成膜条件として供給律速あるいは反応律速いずれの条件を選定する場合でも問題となるのが、反応容器に付着したアルカリ土類金属からなる複合金属酸化物膜のエッチング (クリーニング) である。

【0026】前述のようにSrやBaなどのアルカリ土類金属には高い蒸気圧をもつ化合物が少なく、そのため薄膜成膜装置では一般的なクリーニング方法であるハロゲン系のガスを用いたドライエッチングによる除去は困難である。

【0027】これは特にCVD装置の構成として、基板に比べて反応容器の内壁の温度が低いコールドウォール型の枚葉装置を採用する場合に問題となる。

【0028】すなわち、一般に、ウェハを載置するサセプタ等はセラミック製であるため、ウェハを一枚処理する毎にサセプタ等にはSr等を含む脆い複合金属酸化物膜が成膜されていく。この種の複合金属酸化物膜は、発塵等の原因ひいては素子特性の低下の原因となる。そのため、複合金属酸化物膜を除去するために、頻繁なエッチング処理が必要になる。しかし、前述したように高い蒸気圧をもつ化合物が少ないことからそのエッチングは容易ではない。

【0029】技術的に可能なBST膜の唯一のエッチング技術は酸系の洗浄液を用いたウェットエッチング処理であり、そのためには一度に多数のウェハーを処理できるバッチ式ホットウォールCVD装置が適している。

【0030】すなわち、一般のホットウォールCVD装置は、反応管が石英製なので弗酸等でのウェットエッチングも金属製のチャンバーに比べると容易であり、また一回の成膜で多数枚の基板上に成膜できるので、洗浄工程間に多くの基板を処理することが可能である。

【0031】しかし、Tiを成分として含むBST膜やTaを成分として含むSBT膜を熱CVD法で成膜する場合、全面で一様な組成の膜が形成されるわけではないので、反応管全体の膜を様にウェットエッチングすることは難しい。そのため、厚い複合金属酸化物膜をウェットエッチングしている間に、その複合酸化物薄膜が局所的に速くエッチングされたり、リフトオフされた部分から反応管が局所的にエッチングされて発塵の原因となる表面荒れが起きたり、長期間の使用が困難であるという問題があった。

【0032】ただし、ホットウォール型のCVD装置の場合、反応管壁の温度を800℃以上の高温まで上げることが可能であり、このような高温ではアルカリ土類金属であってもドライエッチングが可能である。例えば、800℃以上で $\text{ClF}_3$ をエッチングガスとして用いたドライエッチングが可能である。

【0033】ところが、本発明者らが鋭意検討した結果によれば、 $\text{ClF}_3$ ガスを用いて反応管の内壁に付着したBST膜のエッチングを行った場合、エッチング時間の初期にはBa、Sr、Tiともにエッチングされるものの、BST膜中のTiが先にエッチングされてしまうと、Ba、Srのエッチングが停止して反応管壁である石英の $\text{ClF}_3$ によるエッチングが始まってしまうという問題があることが判明した。

【0034】

【発明が解決しようとする課題】上述の如く、BST膜等のアルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜は、揮発性の高いアルカリ土類金属化合物が少ないために、複合金属酸化物膜をエッチングして微細パターンを形成することが困難であるという問題があった。

【0035】また、CVD装置で複合金属酸化物膜を形成した場合には、反応容器の内壁に付着した複合金属酸化物膜を除去する必要があるが、この場合も同じ理由で複合金属酸化物膜のエッチングが困難なことであるからその除去が困難であるという問題があった。

【0036】本発明は、このようなアルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチングにおける問題を解決できるエッチング方法を提供することにある。

【0037】

【課題を解決するための手段】〔構成〕上記目的を達成するために、本発明（請求項1）に係るエッチング方法

は、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチング方法であって、前記複合金属酸化物膜の構成元素のうち、前記アルカリ土類金属以外の少なくとも一つの構成元素をドライエッチングする工程と、このドライエッチングした複合金属酸化物膜をウェットエッチングする工程とを有することを特徴とする。

【0038】また、本発明（請求項3）に係るエッチング方法は、CVD装置の成膜室の原料ガスに晒される表面に形成された、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチング方法であって、前記複合金属酸化物膜の構成元素のうち、前記アルカリ土類金属以外の少なくとも一つの構成元素をドライエッチングする工程と、このドライエッチングした複合金属酸化物膜をウェットエッチングする工程とを有することを特徴とする。

【0039】上記ドライエッチングは、反応性イオンエッチングまたはケミカルドライエッチングであることが好ましい。あるいはガスエッチング（プラズマを利用しないドライエッチング）でも良い。

【0040】また、本発明（請求項4）に係るエッチング方法は、CVD装置の成膜室の原料ガスに晒される領域の表面に形成された、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチング方法であって、前記複合金属酸化物膜を形成する前に、該複合金属酸化物膜のエッチング時における前記成膜室の前記表面のエッチングを防止する、アルカリ土類金属を含む金属化合物からなるエッチング防止膜を、前記成膜室の前記表面に形成することを特徴とする。

【0041】ここで、上記複合金属酸化物膜を形成する前に、該複合金属酸化物膜中のアルカリ土類金属のエッチングを促進するエッチング促進膜をエッチング防止膜上に形成することが好ましい。

【0042】また、エッチング防止膜、エッチング促進膜はCVD法で形成することが望ましい。

【0043】〔作用〕本発明（請求項1、2）によれば、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜のエッチングに際して、ドライエッチングが容易であるアルカリ土類金属以外の構成元素をドライエッチングで除去した後、ウェットエッチングが容易であるアルカリ土類金属をウェットエッチングで除去することにより、従来困難であった複合金属酸化物膜のエッチングを容易に行えるようになる。

【0044】なお、ウェットエッチングを用いているが膜全体に適用しているわけではないので、微細パターンを形成することは可能である。特にドライエッチングとして異方性の高い反応性イオンエッチングを使用することにより、微細パターンを容易に形成することができるようになる（請求項2）。

【0045】また、ドライエッチングとしてケミカルドライエッチング（CDE）を使用することにより、プラズマダメージを抑制したエッチングを行えるようになる

(請求項2)。

【0046】ここで、CDEは等方性エッチングであるが、エッチングの際に用いるマスクパターンの膜厚はエッチングの最中に殆ど変化しない。そのため、エッチングガスがマスクパターンの下側まで側方拡散して該マスクパターン下の複合金属酸化物膜をエッチングすることは殆どない。したがって、比較的異方性の高いエッチングを行うことができるので、微細パターンを形成することは可能である。

【0047】また、本発明(請求項3)によれば、上記発明(請求項1, 2)と同様の理由により、CVD装置の成膜室の原料ガスに晒される表面に形成された複合金属酸化物膜を容易に除去できるようになる。

【0048】また、本発明者らの研究によれば、CVD装置の成膜室の原料ガスに晒される表面に形成された複合金属酸化物膜をエッチングする際における成膜室の前記表面にエッチング防止膜として、アルカリ土類金属化合物からなる膜を使用することによって、成膜室の前記表面のエッチングを効果的に防止できることが分かった。例えば、BST膜を除去する場合には、SRO膜をエッチング防止膜として使用すれば良いことが分かった。

【0049】したがって、本発明(請求項4, 5)によれば、上記複合金属酸化物膜をエッチングする際における成膜室の前記表面のエッチングを効果的に防止できるようになる。

【0050】また、本発明(請求項5)によれば、エッチング防止膜上にエッチング促進膜を形成しておくことで、上記複合金属酸化物膜を効果的に除去できるようになる。

【0051】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態(以下、実施形態という)を説明する。

(第1の実施形態)本実施形態では、図1に示すように、SRO/BST/SROキャパシタを用いたDRAMメモリセルの周辺回路のBST膜9およびSRO膜10のエッチング方法について説明する。BST膜9はメモリセルにおいてはキャパシタ絶縁膜として用いられ、またSRO膜10はメモリセルにおいては上部キャパシタ電極として用いられる。

【0052】図中、1はシリコン基板、2はSTIによる素子分離絶縁膜、3はゲート絶縁膜、4はゲート電極、5はLDD構造のソース/ドレイン拡散層、6は層間絶縁膜、7はプラグ電極、8は下部キャパシタ電極として用いられるSRO膜をそれぞれ示している。

【0053】周辺回路のBST膜9およびSRO膜10をエッチングするのは、周辺回路のMOSTランジスタのソース/ドレイン拡散層5と図示しない上層配線とを接続するためのコンタクトホールを形成するためである。

【0054】図2は、BST膜9およびSRO膜10のエッチング方法を示す工程断面図である。

【0055】まず、図2(a)に示すように、周知の方法に従って、シリコン基板1に素子分離絶縁膜2、ゲート絶縁膜3、ゲート電極4、ソース/ドレイン拡散層5、層間絶縁膜6を形成する。なお、図では、本発明とは関係ないLDD、ゲート側壁絶縁膜は図の簡略化のために省略してある。

【0056】次に図2(b)に示すように、層間絶縁膜6上に厚さ25nmのBST膜9、厚さ100nmのSRO膜10を順次形成した後、このSRO膜10上にコンタクトホール形成用のレジストパターン11を形成する。

【0057】次に図2(c)に示すように、レジストパターン11をマスクにしてBST膜9およびSRO膜10を以下に示す条件にてマグネトロンRIE法にてエッチングする。

【0058】条件は、エッチングガス： $\text{Cl}_2$ ガス(流量25sccm)、 $\text{O}_2$ ガス(流量10sccm)、エッチング温度：300℃、エッチング圧力：0.4Pa、エッチング出力：2kWである。

【0059】このエッチング工程は通常のRIEとは異なり、レジストパターン11の開口部下のBST膜9からTi元素のみを選択的に除去し、またレジストパターン11の開口部下のSRO膜10からRu元素のみを選択的に除去するエッチング工程であり、そのためにシリコン基板1はエッチング装置内で300℃まで加熱される。

【0060】このようなエッチングの結果、同図(c)に示すように、SRO膜10は $\text{RuCl}_4$ の脱離と $\text{Cl}_2$ の膜中への拡散によって $\text{Sr-CI-O}$ 膜12に変わり、またレジストパターン11の開口部下のBST膜9は $\text{TiCl}_4$ の脱離と $\text{Cl}_2$ の膜中への拡散によって $\text{Ba-Sr-CI-O}$ 膜13に変わる。

【0061】次に図2(d)に示すように、レジストパターン11をマスクにして、エッチャントとして希塩酸を用いたウェットエッチングにより、 $\text{Sr-CI-O}$ 膜12、 $\text{Ba-Sr-CI-O}$ 膜13を順次除去して、SRO膜10およびBST膜9にコンタクトホール14を開口する。

【0062】このとき、エッチャントとして希塩酸を用いているので、層間絶縁膜6に全く影響を与えずに済み、したがって層間絶縁膜6に対して選択比が高いエッチングをSRO膜10およびBST膜9に施すことができる。また、希塩酸は、強酸例えば濃弗酸の場合とは異なり、濃厚排液が発生しないので環境への影響が小さい。

【0063】本実施形態の方法によれば、0.01 $\mu\text{m}$ 以下という実用上問題がないレベルの寸法変換差でもって、SRO膜10およびBST膜9にコンタクトホール

14を開口できることを確認した。

【0064】以上述べたように本実施形態によれば、SRO膜10およびBST膜9のエッチング加工に際して、アルカリ土類金属以外の構成元素を異方性の高いRIEにより除去した後、アルカリ土類金属をウェットエッチングにより除去することにより、従来困難であったSRO膜10およびBST膜9のエッチング加工を高精度かつ容易に行えるようになる。

(第2の実施形態) 図3は、SRO膜およびSBT膜のエッチング方法を示す工程断面図である。なお、図2と対応する部分には図2と同一符号を付してあり、詳細な説明は省略する。

【0065】まず、図3(a)に示すように、周知の方法に従って、シリコン基板1に素子分離絶縁膜2、ゲート絶縁膜3、ゲート電極4、ソース/ドレイン拡散層5、層間絶縁膜6を形成する。ここまでは第1の実施形態と同様である。

【0066】次に図3(b)に示すように、層間絶縁膜6上に厚さ180nmのSBT膜15、厚さ200nmのSRO膜10を順次形成した後、SBT膜15上にレジストパターン11を形成する。SRO膜10はメモリセルにおいては上部キャパシタ電極、SBT膜15はメモリセルにおいてはキャパシタ絶縁膜として用いられる。

【0067】次に図3(c)に示すように、レジストパターン11をマスクにしてSBT膜15およびSRO膜10を以下に示す条件にてCDE法にてエッチングする。

【0068】条件は、エッチングガス： $\text{CF}_4$  ガス（流量100sccm）、 $\text{O}_2$  ガス（流量10sccm）、エッチング温度：30℃、エッチング圧力：0.6Pa、エッチング出力：1.5kWである。

【0069】このエッチング工程は通常のRIEとは異なり、レジストパターン11の開口部下のSRO膜10からRu元素のみを選択的に除去し、またレジストパターン11の開口部下のSBT膜15からTa元素およびBi元素のみを選択的に除去するエッチング工程である。なお、TaおよびRuの弗化物は気化しやすいので、室温でもエッチングは可能である。

【0070】このようなエッチングの結果、同図(c)に示すように、レジストパターン11の開口部下のSRO膜10は $\text{RuF}_4$ の脱離によってSr-F-O膜16aに変わり、またレジストパターン11の開口部下のSBT膜15は $\text{BiF}_3$  および $\text{TaF}_4$ の脱離によって同様にSr-F-O膜16bに変わる。また、エッチングとしてCDEを用いているのでプラズマダメージは無い。

【0071】次に図3(d)に示すように、レジストパターン11をマスクにして、純水を用いた洗浄により、Sr-F-O膜16a、16bを除去して、SRO膜1

0およびSBT膜15にコンタクトホール14を開口する。Sr-F-Oは、水に容易に溶解するので、本実施形態のように純水で洗浄するだけでもSr-F-O膜16a、16bは除去できる。

【0072】さらに純水を用いることにより、層間絶縁膜6に全く影響を与えずに済み、したがって層間絶縁膜6に対して選択比が高いエッチングをSRO膜10およびSBT膜15に施すことができる。また、純水は、強酸例えば濃弗酸の場合とは異なり、排液が発生しないので環境への影響が小さい。

【0073】本実施形態の方法によれば、0.02μm以下という実用上問題がないレベルの寸法変換差でもって、SRO膜10およびSBT膜15にコンタクトホール14を開口できることを確認した。

【0074】以上述べたように本実施形態によれば、SRO膜10およびSBT膜15のエッチング加工に際して、アルカリ土類金属以外の構成元素を比較的異方性の高いCDEにより除去した後、アルカリ土類金属をウェットエッチングにより除去することにより、従来困難であったSRO膜10およびBST膜9のエッチング加工をプラズマダメージ無しで高精度かつ容易に行えるようになる。

(第3の実施形態) 図4は、SRO膜およびLSCO膜のエッチング方法を示す工程断面図である。なお、図2、図3と対応する部分には図2、図3と同一符号を付してあり、詳細な説明は省略する。

【0075】まず、図4(a)に示すように、周知の方法に従って、シリコン基板1に素子分離絶縁膜2、ゲート絶縁膜3、ゲート電極4、ソース/ドレイン拡散層5、層間絶縁膜6を形成する。ここまでは第1の実施形態と同様である。

【0076】次に図4(b)に示すように、層間絶縁膜6上に厚さ20nmのBST膜15、厚さ100nmのLSCO膜17を順次形成した後、LSCO膜17上にレジストパターン11を形成する。BST膜15はメモリセルにおいてはキャパシタ絶縁膜として、LSCO膜17はメモリセルにおいては上部キャパシタ電極として用いられる。

【0077】次に図4(c)に示すように、レジストパターン11をマスクにしてLSCO膜17およびSRO膜10を以下に示す条件にてガスエッチング（等方性ドライエッチング）する。

【0078】条件は、エッチングガス： $\text{Cl}_2$  ガス、エッチング温度：400℃、エッチング圧力：100Paである。

【0079】このエッチング工程は通常のドライエッチングとは異なり、レジストパターン11の開口部下のLSCO膜17からLa元素およびCo元素のみを選択的に除去し、またレジストパターン11の開口部下のBST膜15からTi元素のみを選択的に除去するエッチン



グ工程である。

【0080】このようなエッチングの結果、同図(c)に示すように、レジストパターン11の開口部下のLSCO膜17は $\text{LaCl}_3$ および $\text{CeCl}_3$ の脱離によってSr-Cl-O膜18に変わり、またレジストパターン11の開口部下のBST膜15は $\text{TiCl}_4$ の脱離によってBa-Sr-Cl-O膜19に変わる。

【0081】次に図4(d)に示すように、レジストパターン11をマスクにして、希塩酸溶液を用いたウェットエッチングにより、Ba-Sr-Cl-O膜19、Sr-Cl-O膜19を除去して、BST膜15およびLSCO膜17にコンタクトホール14を開く。

【0082】このとき、エッチャントとして希塩酸を用いているので、層間絶縁膜6に全く影響を与えずに済み、したがって層間絶縁膜6に対して選択比が高いエッチングをBST膜15およびLSCO膜17に施すことができる。

【0083】本実施形態では、第1および第2の実施形態とは異なり、異方性エッチングを使用していないが、十分に微細なパターンを形成できることを確認した。

【0084】すなわち、 $\text{Cl}_2$ ガスのLSCO膜17中およびBST膜15中の拡散を反映して、図4(c)に示すように、LSCO膜17およびBST膜15の開口幅はレジストパターン11のそれよりも広がってしまうが、寸法変換率はLSCO膜17の場合で約0.03  $\mu\text{m}$ という小さい値であった。これに対して従来技術のウェットエッチング法によりLSCO膜17でエッチングした場合、寸法変換率は0.12  $\mu\text{m}$ であった。

【0085】以上述べたように本実施形態によれば、LSCO膜17中およびBST膜15のエッチング加工に際して、アルカリ土類金属以外の構成元素をガスエッチングにより除去した後、アルカリ土類金属をウェットエッチングにより除去することにより、従来困難であったLSCO膜17中およびBST膜15のエッチング加工をプラズマダメージ無しで高精度かつ容易に行えるようになる。

(第4の実施形態) 次に本発明の第4の実施形態に係るバッチ式のCVD装置のクリーニング方法について説明する。図5に、本実施形態で用いるCVD装置の模式図を示す。ここでは、CVD装置の反応管に形成されたBST膜をエッチングにより除去するというクリーニング方法について説明する。

【0086】図5に示すように、反応容器20は、炉体21と、この炉体21内に挿入された石英製の外管22と、この外管22内に挿入された石英製の内管23とから構成されている。また、ウェハ(基板)は石英製のポート24に積載され、炉体21内に挿入されるようになっている。

【0087】BST膜の原料ガス25は、各ウェハの載置位置に対応した位置に吹き出し穴を有する分散ノズル

26を介して各ウェハ毎に供給されるようになっている。

【0088】内管23は上部がふさがれた形状になっており、また各ウェハの積載位置に対応した位置に原料ガス25を排出するためのスリット状の排気孔27を有している。

【0089】上述した反応容器20の構成は、BST膜の成膜を制御性よく行い、さらにクリーニングのためのエッチングを効率よく行うために、特に外管22の内壁にBa、Srが堆積することを効果的に抑止できるように本発明者らが選択したものである。なお、図中、27はオーリング、28はマニホールドを示している。

【0090】このように構成されたCVD装置を用いて厚さ約1  $\mu\text{m}$ のBST膜を形成したところ、ポート24および内管23の内壁上にはウェハ上とはほぼ同じ組成のBST膜が形成されたが、外管22上にはBa、Srを数%程度含む $\text{TiO}_2$ 膜が形成された。これは、Ba、Srが主にウェハおよび内管23の内壁上で消費されてしまうためである。

【0091】次にCVD装置の反応管(外管22、内管23)の内壁に形成されたBST膜のエッチングによるクリーニング方法について説明する。

【0092】まず、反応管の全体を450℃に保ち、 $\text{Cl}_2$ ガスを流して圧力200 Paで5分間のエッチングを行う。

【0093】このエッチングにより、内管23、ポート24および外管22に堆積した金属酸化物膜中のTiは完全に気化し、Ba-Sr-Cl-O膜が残存する。

【0094】特に外管22上に形成された膜の主成分はTiなので、外管22上に残存するのは数十nmの薄いBa-Sr-Cl-O膜となり、また膜はがれや発塵も起こらないことが確認された。

【0095】一方、内管22とポート24上には厚さ約700 nmのBa-Sr-Cl-O膜が残留する。そこで、次に内管23およびポート24を取り外し、希塩酸液中で内管23およびポート24を洗浄して、残留したBa-Sr-Cl-O膜をウェットエッチングにより除去する。

【0096】以上でCVD装置の反応管のクリーニングが完了する。

【0097】かくして本実施形態によれば、従来クリーニングが困難であった反応管に付着したBST膜を容易に除去でき、これにより長期間パーティクルの発生を抑止できるBST-CVD装置を実現できる。その結果として、BST膜をDRAM等の半導体大規模集積回路に適用することができるようになる。

(第5の実施形態) 次に本発明の第5の実施形態に係るCVD装置のクリーニング方法について説明する。図6に、本実施形態で用いるCVD装置の模式図を示す。図5と対応する部分には図5と同一符号を付してあり、詳

細な説明は省略する。

【0098】このCVD装置が図5のそれと異なる点は反応容器20の構成である。すなわち、反応容器20は、炉体21と、この炉体21内に挿入された石英製の外管22と、この外管22内に挿入された石英製の筒状の内管23とから構成されている。

【0099】次にCVD装置の反応管のクリーニング方法、すなわち反応管に形成されたBST膜のエッチングによる除去方法について説明する。本実施形態では、第4の実施形態とは異なり、BST膜をドライエッチングのみで除去する。そのため、機械強度の低いボート（不図示）等のエッチングは行わない。

【0100】まず、BST膜を形成する前に、反応管を組み上げた状態で、外管22および内管23上にBST膜に対するエッチング防止膜としての厚さ50nmのSrO膜を形成する。

【0101】条件は、原料ガス：Sr ( $C_{11}H_{19}O_2$ )<sub>2</sub> ガス（流量0.3mmol/min）、酸素ガス（流量2slm）、成膜温度：450℃、成膜圧力：200Paである。

【0102】次にSrO膜上にアルカリ土類金属膜のエッチング促進層としての厚さ200nmのTiO<sub>2</sub>膜を形成する。

【0103】条件は、原料ガス：Ti ( $C_{11}H_{19}O_2$ )<sub>2</sub> ( $i-OC_8H_7$ )<sub>2</sub> ガス（流量0.5mmol/min）、酸素ガス（流量500sccm）、成膜温度：430℃、成膜圧力：200Paである。

【0104】このようなエッチング防止膜とエッチング促進層を形成してから、厚さ1μmのBST膜を形成する。形成したBST膜を調べたところ、内管23の両面および外管22内面上には基板上と同じ組成のBST膜が形成されていることを確認した。

【0105】CVD装置の反応管に成膜された膜のエッチングは以下の手順で行う。

【0106】まず、反応管全体を880℃に保ち、ClF<sub>3</sub>ガスを流して圧力200Paで5分間のエッチングを行う。このエッチングにより、外管22、内管23およびボート24に堆積した金属酸化物膜中のTiは完全に気化し、厚さ約50nmのSr-Cl-O膜約が残存する。

【0107】次に900℃の酸素雰囲気中で残存したSr-Cl-O膜をアニールしてClを気化させ、厚さ約50nmのSrO膜を形成する。

【0108】次に前述したCVD条件で厚さ200nmのTiO<sub>2</sub>膜（エッチング促進層）を形成する。

【0109】以上でCVD装置の反応管のクリーニングが完了し、BST成膜前の状態、すなわち反応管の表面がTiO<sub>2</sub>膜で覆われた状態に戻る。

【0110】本実施形態のエッチングは以下のBa、Srの性質に基づくものである。

【0111】本発明者らは、石英基板（基板1）、SrO膜（膜厚：50nm）を成膜した石英基板（基板2）、TiO<sub>2</sub>膜（50nm）を成膜した石英基板（基板3）、TiO<sub>2</sub>膜（膜厚：50nm）SrO膜（膜厚：50nm）の積層膜を形成した石英基板（基板4）、RuO<sub>2</sub>膜（膜厚：50nm）を形成した石英基板（基板5）、およびRuO<sub>2</sub>膜（膜厚：50nm）/SrO膜（膜厚：50nm）の積層膜を形成した石英基板（基板5）のそれぞれの基板上にBST膜（膜厚：200nm）を形成し、6種類の試料を作成した。以下、基板1～基板6を用いた試料をそれぞれ試料1～試料6という。次に試料1～試料6のそれぞれに880℃、30秒および60秒のClF<sub>3</sub>エッチングを施した。

【0112】図7は、各試料の金属元素の残存量および石英基板のエッチング速度（石英エッチング速度）を示す図である。図7から、以下の傾向が分かる。

【0113】すなわち、試料1、試料3、試料5では、Ba、Srが残存しているのに石英基板がエッチングされており、これはClF<sub>3</sub>が金属酸化物膜中を拡散して石英をエッチングしていることを示している。

【0114】また、試料1、試料3、試料5では、エッチング時間がのびてもBa、Srの残存量は変わらず、これは石英がエッチングされ始めるとBa、Srのエッチングが停止してしまうことを示している。

【0115】一方、試料2、試料4、試料6では、石英のエッチング速度は0であり、SrO膜が保護膜として機能していることが分かる。

【0116】試料4、試料6では、エッチング時間とともにBa、Srの残存量が減少しており、SrO膜上にTiO<sub>2</sub>膜 またはRuO<sub>2</sub>膜を成膜しておくことで、Ba、Srのエッチングが促進されることが分かる。

【0117】これはBa、あるいはSrにTiCl<sub>3</sub><sup>+</sup>等のイオンが配位結合して、BaあるいはSrを気化しやすくするためである。したがって、エッチング防止膜（SrO膜）とエッチング促進層（TiO<sub>2</sub>膜）を石英製の反応管上にあらかじめ形成しておくことで、石英製の反応管の表面にダメージ（エッチング荒れ）を与えずに、BST膜を高温のClF<sub>3</sub>エッチングドライエッチングによって完全に除去できるようになる。また、エッチング荒れが無いことから発塵の発生を抑制できる。また、図7からも分かるように、本実施形態のクリーニング方法は、SrO膜をCVD成膜する際に反応管上に形成されるSrO膜の除去に対しても有効である。

【0118】かくして本実施形態によれば、第4の実施形態と同様な効果が得られ、またエッチング防止膜（SrO膜）を反応管上にあらかじめ形成しておくことで、反応管の内壁のダメージを防止でき、さらにエッチング防止膜（SrO膜）上にエッチング促進層（TiO<sub>2</sub>膜）をあらかじめ形成しておくことで、BST膜をドライエッチングによって完全に除去できるようになる。

【0119】また、エッチング防止膜（SrO膜）およびエッチング促進層（TiO<sub>2</sub>膜）はBST膜と同じCVD装置内で形成するので、BST膜の成膜の前に反応管を取り外す必要なく、したがってその場でBST膜のエッチング（クリーニング）とBST膜の成膜とを連続的に行うことが可能となる。

【0120】なお、本発明のエッチング方法は、BST膜、SBT膜、SRO膜、LSCO膜の他にも、Ba（Ti，Sn）O<sub>3</sub>膜等の強誘電体膜、あるいはBi-Sr-Ca-O膜、Y-Ba-Cu-O膜等の超伝導体膜のようにアルカリ土類金属を含む他の複合金属酸化物膜のエッチングにも有効である。

【0121】また、CVD装置の反応管のエッチング防止膜はSrO膜に限定されるものではなく、アルカリ土類金属の化合物膜であれば良い。例えば、SrO膜、BaO膜、CaO膜等の酸化物膜、あるいはSrF<sub>2</sub>膜、BaF<sub>2</sub>膜、CaCl<sub>2</sub>膜等のハロゲン化合物膜、SrCO<sub>3</sub>膜、BaCO<sub>3</sub>膜等の炭酸塩膜でもエッチング防止膜としての効果は変わらない。

【0122】ドライエッチングでアルカリ土類金属以外の構成元素の全てを除去するのではなく、その一部を除去しても良い。この場合、ウェットエッチングでアルカリ土類金属を除去する際に、残りのアルカリ土類金属以外の構成元素も除去するようにする。

【0123】その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

【0124】

【発明の効果】以上詳説したように本発明（請求項1～3）によれば、アルカリ土類金属以外の構成元素をドライエッチングで除去した後、アルカリ土類金属をウェットエッチングで除去することにより、アルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜を容易にエッチングできるエッチング方法を実現できるようになる。

【0125】また、本発明（請求項4，5）によれば、アルカリ土類金属を含む金属酸化物からなるエッチング防止膜を使用することにより、CVD装置の成膜室にダメージを与えることなく、成膜室内に形成されたアルカリ土類金属を含む複合金属酸化物膜を容易にエッチングできるエッチング方法を実現できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係るエッチング方法の対象である周辺回路のSRO膜およびBST膜を含むDRAMの断面図

【図2】本発明の第1の実施形態に係るSRO膜および

SBT膜のエッチング方法を示す工程断面図

【図3】本発明の第2の実施形態に係るSRO膜およびBST膜のエッチング方法を示す工程断面図

【図4】本発明の第3の実施形態に係るSRO膜およびLSCO膜のエッチング方法を示す工程断面図

【図5】本発明の第4の実施形態に係るクリーニング方法の対象であるCVD装置を示す模式図

【図6】本発明の第5の実施形態に係るクリーニング方法の対象であるCVD装置を示す模式図

【図7】下地の違いによるBST膜および石英基板のエッチングの違い（残存金属量、石英エッチング速度）を示す図

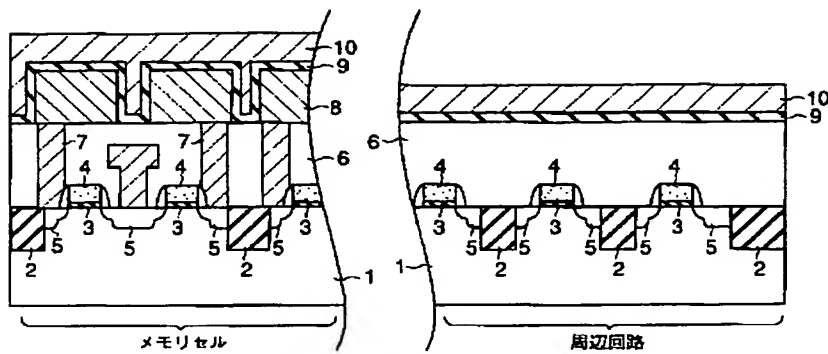
【図8】半導体基板上に形成したBST膜を反応性イオンエッチングした場合の断面形状を示す断面図

【図9】層間絶縁膜上にSBT膜を形成した場合の問題点を説明するための図

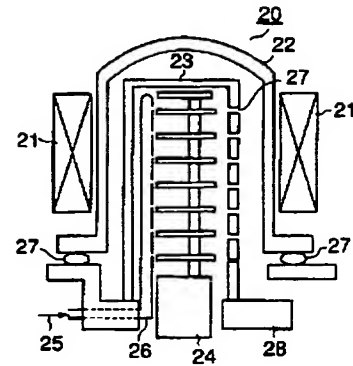
【符号の説明】

- 1…シリコン基板
- 2…素子分離絶縁膜
- 3…ゲート絶縁膜
- 4…ゲート電極
- 5…ソース／ドレイン拡散層
- 6…層間絶縁膜
- 7…プラグ電極
- 8…SRO膜（下部キャパシタ電極）
- 9…BST膜（キャパシタ絶縁膜）
- 10…SRO膜（上部キャパシタ電極）
- 11…レジストパターン
- 12…Sr-Cl-O膜
- 13…Ba-Sr-Cl-O膜
- 14…コンタクトホール
- 15…SBT膜
- 16a，16b…Sr-F-O膜
- 17…LSCO膜
- 18…Sr-Cl-O膜
- 19…Ba-Sr-Cl-O膜
- 20…反応容器
- 21…炉体
- 22…外管
- 23…内管
- 24…ボード
- 25…原料ガス
- 26…分散ノズル
- 27…排気孔

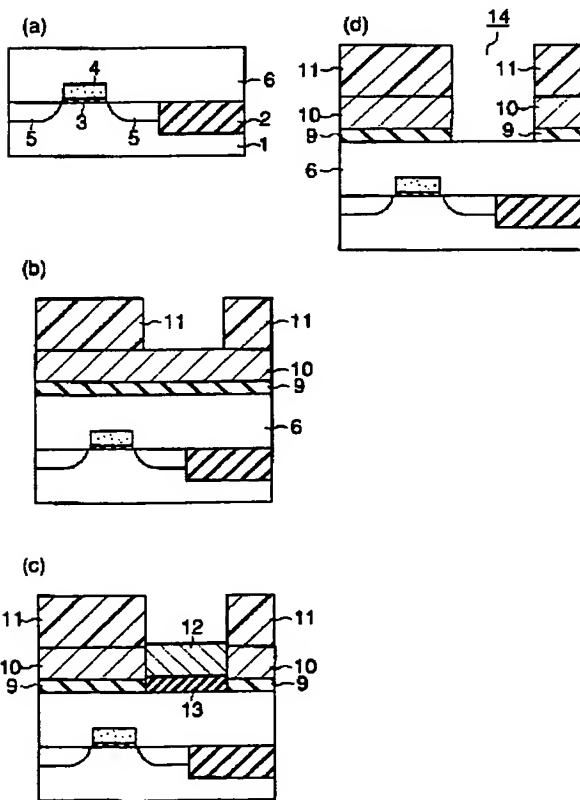
【図1】



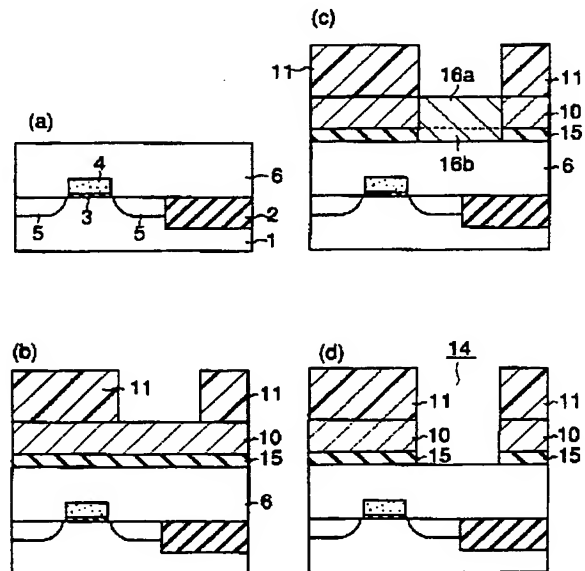
【図5】



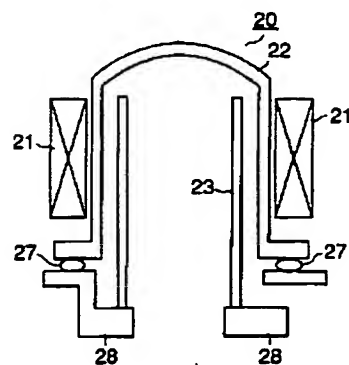
【図2】



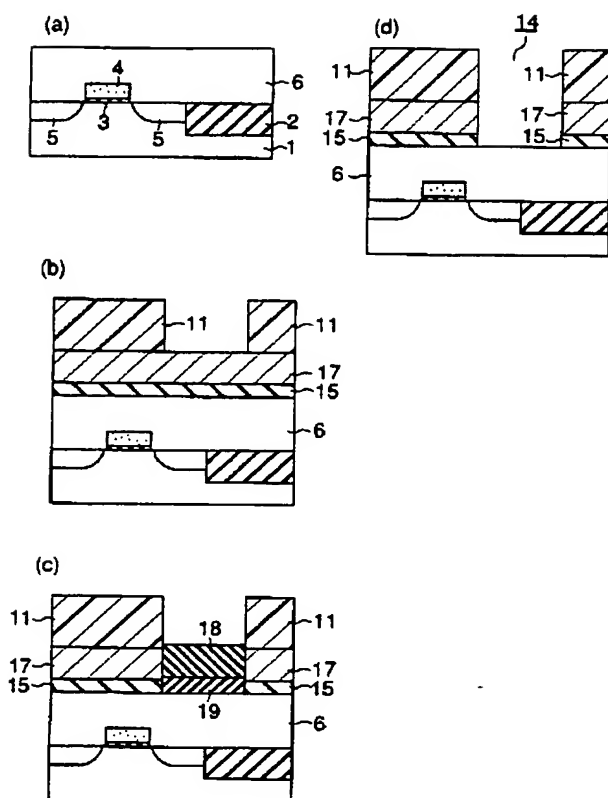
【図3】



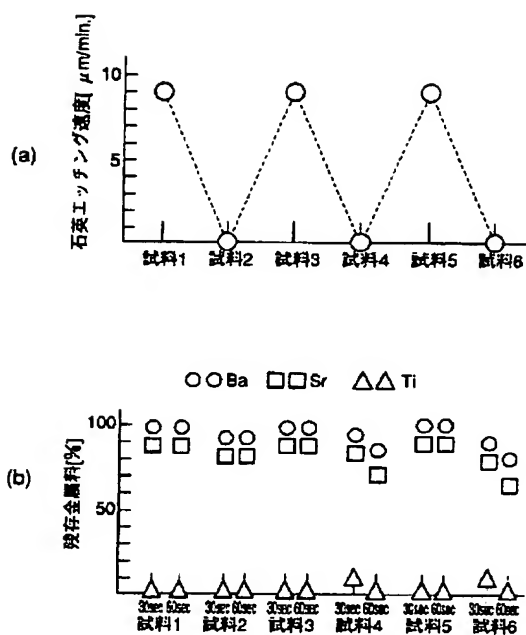
【図6】



【図4】

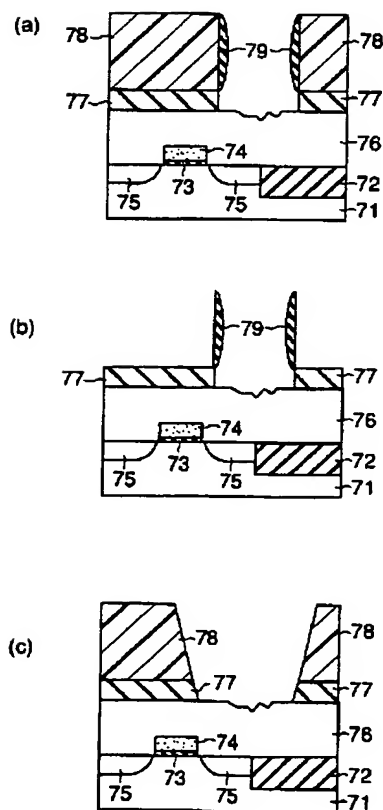
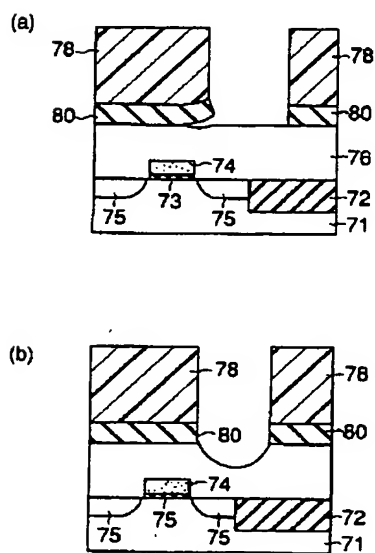


【図7】



【図8】

【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 江口 和弘  
神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72)発明者 山本 博之  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

(72)発明者 金田 直也  
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41  
号 東京エレクトロン東北株式会社相模事  
業所内

Fターム(参考) 5F004 AA16 BA19 BA20 BB19 BB26  
CA04 DA04 DA26 DA29 DB00  
DB13 EA28 EA29 EB08 FA08  
5F083 AD42 AD48 AD49 FR02 JA14  
JA45 PR03 PR05 PR41

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**